

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-255781
 (43)Date of publication of application : 30.09.1997

(51)Int.CI. C08G 75/06
 C08G 59/00
 G02B 1/04
 G02C 7/02

(21)Application number : 09-006790

(22)Date of filing : 17.01.1997

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(72)Inventor : AMETANI SHOICHI
 SHIMUTA MASANORI
 UEMURA NOBUYUKI
 TAKEUCHI MOTOHARU
 HORIKOSHI YUTAKA
 TAKAHASHI KENICHI
 OHASHI MINORU

(30)Priority

Priority number : 08 5797 Priority date : 17.01.1996

Priority country : JP

(54) NEW EPISULFIDE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin optical material which has satisfactorily high refractive index and a good balance between the refractive index and the Abbe number by using a specified episulfide compd. as a starting compd.

SOLUTION: The episulfide compd. has two or more structures represented by formula I (wherein X represents S or O; and the number S's is not less than 50% on average based on the total of S and O constituting a three-membered ring) and a cyclic skeleton. Compds. having a cyclic skeleton include compds. having an alicyclic skeleton [e.g. 1,3-bis(β -epithiopropylthio) cyclohexane], compds. having an arom. skeleton [e.g. 1,3-bis(β -epithiopropylthio) benzene], and compds. having a heterocyclic skeleton with a sulfur atom as a dissimilar atom. This compd. may be heat polymerized in the presence of a curing catalyst (e.g. secondary monoamine) to prepare a cured resin which can be advantageously used in an optical material or the like. The amt. of the catalyst is 0.0001 to 1.0mol per mol of the starting compd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-255781

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ^o	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 75/06	NTW		C 08 G 75/06	NTW
59/00	NGZ		59/00	NGZ
G 02 B 1/04			G 02 B 1/04	
G 02 C 7/02			G 02 C 7/02	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全16頁)

(21)出願番号	特願平9-6790
(22)出願日	平成9年(1997)1月17日
(31)優先権主張番号	特願平8-5797
(32)優先日	平8(1996)1月17日
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(72)発明者	雨谷 章一 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
(72)発明者	紫牟田 正則 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
(72)発明者	植村 伸幸 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 新規なエピスルフィド化合物

(57)【要約】

【課題】 新規なエピスルフィド化合物及びそれを硬化重合した高い屈折率とアッペ数を有する光学材料を提供する。

*



* 【解決手段】 (1) 式で表される構造を2個以上有する化合物およびそれを重合して得られる光学材料。
【化1】

(1)

(式中、XはSまたはOを表し、このSの個数は3頁頭を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

(2)

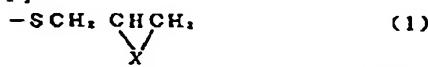
特開平9-255781

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 式で表される構造を2個以上有すると共に、環状骨格を有するエピスルフィド化合物。

【化1】



(式中、XはSまたはOを表し、このSの個数は3員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

【請求項2】 環状骨格が、脂環族骨格である請求項1記載のエピスルフィド化合物。

【請求項3】 環状骨格が、芳香族骨格である請求項1記載のエピスルフィド化合物。

【請求項4】 環状骨格が、硫黄原子を異種原子とする複素環骨格である請求項1記載のエピスルフィド化合物。

【請求項5】 請求項1記載のエピスルフィド化合物を重合硬化してなる硬化樹脂。

* 【請求項6】 請求項1記載のエピスルフィド化合物を重合硬化してなる光学材料。

【請求項7】 エピスルフィド化合物が、環状骨格として脂環族骨格を有するものである請求項6記載の光学材料。

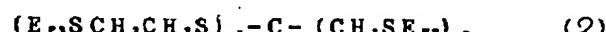
【請求項8】 エピスルフィド化合物が、環状骨格として芳香族骨格を有するものである請求項6記載の光学材料。

【請求項9】 エピスルフィド化合物が、環状骨格として硫黄原子を異種原子とする複素環骨格を有するものである請求項6記載の光学材料。

【請求項10】 請求項1記載のエピスルフィド化合物を重合硬化して光学材料を製造する方法。

【請求項11】 (2) 式で表される分岐アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物を重合硬化してなる硬化樹脂。

【化2】



(ここに、xは0~1の、yは0~4の、zは0~4の、uは0~1の、nは0~3の整数を表し、かつ、x+y+z+u=4の関係を満たす。さらにE_xは、-CH₂CH₂CH₂基を表し、具体的にはβ-エピチオプロピル基(-C

H₂CH₂CH₂S)もしくはグリシジル基(-CH₂CH₂CH₂O)のいずれかであり、

このX中のSの個数はSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

【請求項12】 請求項11記載の(2)式で表される分岐アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物を重合硬化してなる光学材料。

【請求項13】 請求項11記載の(2)式で表される分岐アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物を重合硬化して光学材料を得る方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明のエピスルフィド化合物は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター等の光学材料、中でも、眼鏡用プラスチックレンズの原料として好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料、特

に眼鏡レンズに近年多用されている。従来技術における初期の代表的なプラスチック材料は、ジェチレングリコールビスアリルカーボネート、該ビスアリルカーボネートとジアリルタレート、各種メタクリレート類等の化合物を重合して得られるものであった。これらは、屈折率が1.5から1.55程度でありこのためレンズの肉厚が厚くなり、結果として軽量性が失われていた。このため、高屈折率を有する材料が望まれ、屈折率を1.6あるいはこれ以上の努力がこれまでになされてきた。既にクロル、ブロム原子を含むメタクリレート化合物の重合体、ブロム原子を含むヒドロキシ化合物とイソシアネート化合物との反応により得られるウレタン構造を有する熱硬化型光学材料(特開昭58-164615号公報等)が提案されている。しかしながら、クロル、ブロム原子を含む化合物を用いた場合は比重が大と

50

(3)

特開平9-255781

3
なり、この場合も軽量性が損なわれる結果となった。このため、ポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応により得られるチオウレタン構造を有する熱硬化型光学材料が特公平4-58489号公報、特開平5-148340号公報に提案されている。

【0003】またこれらのチオウレタンの原料となる新規なポリチオール化合物も種々提案されている。すなわち、特開平5-148340号公報には一分子中に硫黄原子を4個有する分歧型ポリチオール化合物が、特開平2-270859号公報には一分子中に硫黄原子を5個有する分歧型ポリチオール化合物が、特開平6-192250号公報には分子中にジチアン環構造有するポリチオール化合物が提案されている。さらには、公知のアミン系エポキシ樹脂、フェノール系エポキシ樹脂、アルコール系エポキシ樹脂、不飽和化合物系エポキシ樹脂、グリシルエステル系エポキシ樹脂、ウレタン系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等エポキシ化合物のエポキシ基の一部または全部をエピスルフィド基に変換した化合物を用いたレンズ材料の製造方法が特開平3-81320号公報に提案されている。ポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物より得られる、チオウレタン樹脂レンズは、最大1.66程度の屈折率が可能となった。しかしながら、公知のエポキシ樹脂から誘導されるエピスルフィド化合物より得られるエピスルフィド樹脂レンズは屈折率1.6程度が限界であった。いずれにしても、これら従来技術の含硫黄化合物により、より薄い肉厚、軽量化の問題はある程度解決されたが、さらに高い屈折率が望ましいことは言うまでもない。一方、光学材料に要求されるもう一つの重要な性能として色収差が少ないことが挙げられる。色収差はアッペ数が高い程良好となるため高アッペ数材料が望まれる。すなわち、高屈折率と高アッペ数の同時実現も望まれている。しかしながら、一般に、アッペ数は屈折率の上昇に伴い低下する傾向を示し、従来のジェチレングリコールビスマリルカーボネートおよび、公知のエピスルフィド化合物さらにはポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物等の従来技術の化合物を原料とするプラスチック材料では、屈折率1.5から1.55の場合アッペ数は約50から55が、屈折率1.60の場合40、屈折率1.66の場合32程度が限界であった。一方、耐熱性の改良に関しても、多官能化合物、架橋剤の使用による改良が種々

試みられてはいる。しかしながら、一般に、高屈折率発現のためには、原料硫黄化合物の分子量が大となり、このため架橋密度が低下する。また、さらに高アッペ数発現のためには、アルキル基含有量が増加し、このため原料化合物を構成する分子の剛直性が低下し、結果として、十分な耐熱性改良が得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、薄い肉厚および低い色収差さらには高い耐熱性を同時に有する光学材料を見いだすことにある。従来技術により得られるポリチオール化合物とイソシアネート化合物により得られる硬化樹脂に代表される光学材料では、高屈折率化には限界があり、さらに、高屈折率化はアッペ数の低下をもたらし、以上の光学特性の改良は耐熱性の低下をきたし、このため、十分に高い屈折率とアッペ数のバランスが得られないことの三点にあった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、(1)式で表される構造を2個以上有すると共に、環状骨格を有するエピスルフィド化合物および分歧アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物により解決された。

【化3】



(1)式で表される構造を2個以上有すると共に、環状骨格を有するエピスルフィド化合物は、具体的には、

(a) 環状骨格が、脂環族骨格であるエピスルフィド化合物。

(b) 環状骨格が、芳香族骨格であるエピスルフィド化合物。

(c) 環状骨格が、硫黄原子を異種原子とする複素環骨格であるエピスルフィド化合物。

であり、さらにこれらの化合物は、分子内に、スルフィド、エーテル、スルフィン、ケトン、エステル等の結合を含んでも良い。

【0006】また、分歧アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物は、具体的には(2)式で表される化合物である。

【化4】

(4)

5

特開平9-255781

6



(ここに、 x は0~1の、 y は0~4の、 z は0~4の、 m は0~1の、 n は0~3の整数を表し、かつ、 $x+y+z+u=4$ の関係を満たす。さらにEは、 $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ 基を表し、具体的には β -エビチオプロピル基 ($-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$) もしくはグリシジル基 ($-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$) のいずれかであり、

このX中のSの個数はSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

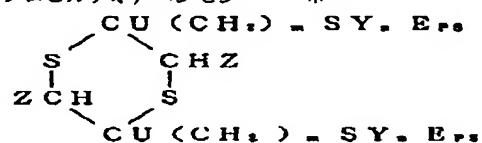
【0007】(a)の脂環族骨格を有するエビスルフィド化合物の好ましい具体的例示としては、1, 3および1, 4-ビス(β -エビチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1, 3および1, 4-ビス(β -エビチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、ビス[4-(β -エビチオプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-(β -エビチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β -エビチオプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、2, 5-ビス(β -エビチオプロピルチオ)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β -エビチオプロピルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン等を挙げることが出来る。

【0008】(b)の芳香族骨格を有するエビスルフィド化合物の好ましい具体例としては、1, 3および1, 4-ビス(β -エビチオプロピルチオ)ベンゼン

* 1, 3および1, 4-ビス(β -エビチオプロピルチオメチル)ベンゼン
ビス[4-(β -エビチオプロピルチオ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(β -エビチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(β -エビチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β -エビチオプロピルチオ)フェニル]スルフィン、4, 4-ビス(β -エビチオプロピルチオ)ビフェニル等を挙げることが出来る。

【0009】(c)の硫黄原子を異種原子とする複素環骨格を有するエビスルフィド化合物として、(3)式で表される構造を有するエビスルフィド化合物が挙げられる。

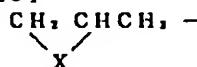
【化5】



(3)

(ここで、 E_{E} は(4)式で表されるエビチオプロピル基を表し、 Y は $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})-$ を表し、 Z は水素原子、炭素数1から5のアルキル基あるいは、 $-(\text{CH}_2)_m\text{SY}_n\text{E}_{\text{E}}$ を表し、 U は水素原子、炭素数1から5のアルキル基を表す。 m は1から5の整数を表し、 n は0から4の整数を表す)

【化6】



(4)

40

(ここに、 X はSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

(3)式において、 n は0から4の整数を表すが、好ましくは、0から3であり、より好ましくは、0から2であり、最も好ましくは0である。 m は1から5の整数を表すが、好ましくは1から4、より好ましくは1から3、最も好ましくは1である。(4)式において、 X は

SまたはOを表すが、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上であり、好ましくは80~100%、より好ましくは90~100%、特に好ましくは95~100%である。最も好ましくは100%である。 n が4より大きい場合重合硬化して得られる光学材料の耐熱性が低下し光学材料として使用に耐えなくなる。また、 n が4以下の場合であっても耐熱的には小さいほうが有利であり、材料の柔軟性からは大きい方が有利となる。 m は4および5の場合、硫黄含有量が低下し高屈折率が達成されず、さらに材料の耐熱性が低下する。 m が1の場合、屈折率、耐熱性的には最も有利となる。(4)式において、X中のSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で80%以下、特に50%以下の場合、硫黄含有量が低下し高屈折率が達成されず、化合物の反応性低下に伴い高温条件下での重合が必要となるため、材料に着色が生じる。本発明の化合物およびこれを重合硬化して得られる光学材料の性能は以上のように整数 n と m およびX中のSの

50

(5)

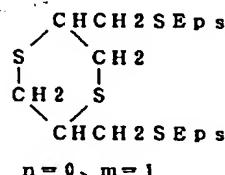
特開平9-255781

7

割合により決定される、しかしながら、好ましい具体例等は、整数nとmを独立に上述の範囲にあてはめ決定されない。好ましい例としては、n=0~3の範囲でかつm=1~4の範囲である化合物が挙げられる。これらのなかでより好ましい例としては、n=0~2の範囲で、かつm=1~3の範囲の化合物が挙げられる。これらのなかで最も好ましい例としては、n=0で、かつm=1の化合物が挙げられる。また、UはUは水素原子、炭素数1から5のアルキル基のいずれでもかまわないが、屈折率を高く保つためには水素原子が好ましい、Zもは水素原子、炭素数1から5のアルキル基あるいは-(CH₂)_mSY_nEP_sのいずれでもかまわないが、高耐熱性の観点からは架橋密度の高くなる-(CH₂)_mSY_nEP_sが望ましいが、材料の柔軟性とのバランスを考慮した場合水素原子が最も好ましい。

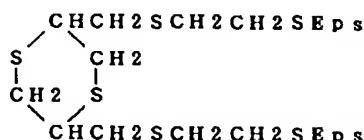
【0010】これらの中で具体例のいくつかを例示的に以下に実際に示す。すなわち以下の2, 5-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β-エビチオプロビルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β-エビチオプロビルチオエチル)-1, 4-ジチアン、2, 3, 5-トリ(β-エビチオプロビルチオエチル)-1, 4-ジチアン等を挙げることができる。

【化7】



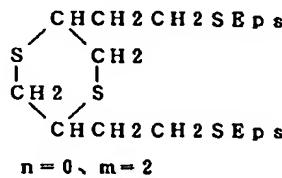
n=0, m=1

【化8】



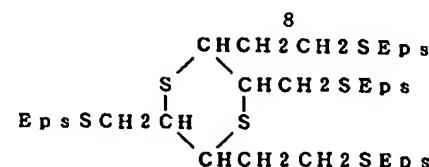
n=1, m=1

【化9】



n=0, m=2

【化10】

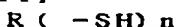
n=0, m=1で、Zは-(CH₂)_mSY_nEP_s

【0011】分岐アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物の好ましい具体例としては、2-(2-β-エビチオプロビルチオエチル)-1, 3-ビス(β-エビチオプロビルチオ)プロパン、1, 2-ビス((2-β-エビチオプロビルチオ)エチル)チオ)-3-(β-エビチオプロビルチオ)プロパン、テトラキス(β-エビチオプロビルチオメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(β-エビチオプロビルチオメチル)プロパン等が挙げられる。

【0012】本発明の目的に叶うものであらば、本発明の硬化樹脂光学材料は(a)、(b)、(c)、分岐アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物のいずれか单独でも、またこれらを混合共重合硬化したものであってもかまわない。

【0013】本発明に使用される、(1)式で表される構造を2個以上有すると共に、環状骨格を有するエピスルフィド化合物および分岐アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物は、(a)、(b)、(c)、分岐アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物に対応するメルカブト基を2個以上有する(5)式の化合物と、エピクロロヒドリンに代表されるエピハロヒドリンをアルカリ存在下で反応させて、(6)式で表されるエポキシ基を有する化合物を得、ついで、該エポキシ化合物を、チオシアノ酸塩、チオ尿素、トリフェニルホスフィンスルフィド、3-メチルベンゾチアゾール-2-チオン等のチア化剤と、好ましくはチオシアノ酸塩、チオ尿素と反応させ製造される。

【化11】



(5)

(6)

40 【(5)、(6)式においては、nは2以上の整数を表す。Rは炭素数1から20の環状構造を有する化合物、分岐状のアルキル基を表し、これらは、スルフィド、エーテル、スルファン、エステル、ケトン等の結合を基内に含んでも良い。】

【0014】(6)式で表されるエポキシ化合物の製法において、エピハロヒドリン化合物として好ましいものはエピクロロヒドリンである。また、エピハロヒドリン化合物は量論的には(5)式のメルカブタン化合物のメルカブト基数に対応するモル数を使用するが、生成物の50 純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ

(6)

9

以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは量論～量論の5倍モル使用し反応する。より好ましくは量論～量論の2.5倍モルを使用し反応する。反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわないが、溶媒を使用するときは、エビハロヒドリンあるいは

(5)式のメルカブタン化合物あるいはメルカブタン化合物の金属塩のいずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等があげられる。反応は量論以上の塩基の存在下において容易に進行する。塩基としては、ビリジン、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等の三級アミン、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物等があげられるが、好ましいものは、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物であり、より好ましいものは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等である。反応温度は通常0～100°Cで実施されるが、好ましくは0～60°Cである。反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないが通常10時間以下が適当である。

[0015] (6)式で表されるエポキシ化合物より本発明の新規なエピスルフィド化合物を製造する方法において、チア化剤としてチオシアノ酸塩を使用する場合、好ましいチオシアノ酸塩は、アルカリまたはアルカリ土類金属の塩であり、より好ましいものは、チオシアノ酸カリウム、チオシアノ酸ナトリウムである。また、チア化剤であるチオシアノ酸塩、チオ尿素は量論的にはエポキシ化合物のエポキシ基数に対応するモル数を使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは量論～量論の5倍モル使用し反応する。より好ましくは量論～量論の2.5倍モルを使用し反応する。反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわないが、溶媒を使用するときは、チオシアノ酸塩あるいはチオ尿素さらには(6)式のエポキシ化合物いずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、メタノール、エタノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のヒドロキシエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等があげられ、これらの併用使用、例えば、アルコール類と水の組み合わせ、エーテル類、ヒドロキシエーテル類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類とアルコール類の組み合わせ等は効果的な場合がある。また、反応液中に酸および酸無水物等を重合抑制剤として添加することは、反応成績を上げる面から有効な手段である。酸および酸無水物等の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、発煙硫酸、ホウ酸、ヒ酸、磷酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、蔥酸、酒石酸、プロピオ

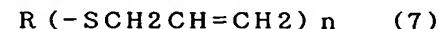
50

特開平9-255781

10

ン酸、酪酸、コハク酸、マレイン酸、安息香酸、無水硝酸、無水硫酸、酸化ホウ素、五酸化ヒ酸、五酸化磷、無水クロム酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水タル酸、シリカゲル、シリカアルミニナ、塩化アルミニウム等があげられ、これらのいくつかを併用することも可能である。添加量は通常反応液総量に対して0.001～10wt%の範囲で用いられるが、好ましくは0.01～1wt%である。反応温度は通常0～100°Cで実施されるが、好ましくは20～70°Cである。反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまないが通常20時間以下が適当である。反応生成物は酸性水溶液を用いた洗浄によって、得られる化合物を安定性を向上せしめることができある。酸性水溶液に用いる酸の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、ホウ酸、ヒ酸、磷酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、蔥酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸等があげられる。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。これらの酸の水溶液は通常pH6以下で効果を現すが、より効果的な範囲はpH3から0の範囲である。

[0016] 以上とは別の製法として、式(6)のエポキシ化合物に対応する式(7)の不飽和化合物を有機過酸、アルキルヒドロペルオキサイド、過酸化水素等による酸化により製造し、これを上述の方法により式(1)で表される構造を2個以上有するエピスルフィド化合物を製造する方法も挙げられる。



[(7)式において、Xは、塩素あるいは臭素原子を表し、R、nは式(5)と同一の意味を有する]

[0017] さらに、別法としては式(8)に示されるハロメルカブタン化合物より脱ハロゲン化水素反応により製造することも有力な方法である。ハロメルカブタンは、上述の不飽和化合物と塩化イオウ類から、容易に合成できることが知られている（例えば、F. Laute nschlaegerら、J. Org. Chem., 34, 396 (1969)）。



[(8)式において、Xは、塩素あるいは臭素原子を表し、R、nは式(5)と同一の意味を有する]

[0018] 本発明の新規なエピスルフィド化合物は、硬化触媒存在下あるいは不存在下に、加熱重合し光学材料等に有利な硬化樹脂を製造することができる。硬化樹脂製造に好ましい方法は硬化触媒を使用する方法であり、硬化触媒はアミン類、フォスフィン類、鉛酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類、四フッ化ホウ酸等が使用される。具体例としては、

(1) エチルアミン、n-プロピルチオアミン、sec-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、i-ブチルアミン、t-ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチル

(7)

特開平9-255781

12

11

アミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミスチリルアミン、1, 2-ジメチルヘキシルアミン、3-ベンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペントノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロビルアミン、3-ブロボキシプロビルアミン、3-イソプロボキシプロビルアミン、3-ブトキシプロビルアミン、3-イソブトキシプロビルアミン、3-(2-エチルヘキシロキシ)プロビルアミン、アミノシクロヘキサン、アミノシクロヘキサノール、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェニチルアミン、 α -フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等の1級モノアミン；エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノベンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘブタン、1, 8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロビルアミン、ジエチルアミノプロビルアミン、ビス-(3-アミノプロビル)エーテル、1, 2-ビス-(3-アミノプロボキシ)エタン、1, 3-ビス-(3-アミノプロボキシ)-2, 2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1, 2-, 1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノプロビルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-あるいは4-アミノビペリジン、2-あるいは4-アミノメチルビペリジン、2-あるいは4-アミノエチルビペリジン、N-アミノエチルビペリジン、N-アミノプロビルビペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロビルモルホリン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、1, 4-ビスアミノプロビルビペラジン、o-, m-, あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-あるいは2, 6-トリレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、m-アミノベンジルアミン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、1, 5-あるいは2, 6-ナフタレンジアミン、ベンジジン、4, 4'-ビス(o-トルイジン)、ジアニシジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、3, 9-ビス(3-アミノプロビル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピ

10

20

30

40

50

ロ[5, 5]ウンデカン、ジェチレントリアミン、イミノビスプロビルアミン、メチルイミノビスプロビルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ベンタエチレンヘキサン、N-アミノエチルビペラジン、N-アミノプロビルビペラジン、1, 4-ビス(アミノエチルビペラジン)、1, 4-ビス(アミノプロビルビペラジン)、2, 6-ジアミノビリジン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン等の1級ポリアミン；ジエチルアミン、ジプロビルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ベンチルアミン、ジ-3-ベンチルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ビロリジン、ビペリジン、2-, 3-, 4-ビコリン、2, 4-, 2, 6-, 3, 5-ルベチシン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ビロール、インドリン、インドール、モルホリン等の2級モノアミン；N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノベセン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘブタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルビペラジン、ホモビペラジン、1, 1-ジー(4-ビペリジル)メタン、1, 2-ジー(4-ビペリジル)エタン、1, 3-ジー(4-ビペリジル)プロパン、1, 4-ジー(4-ビペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ポリアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブロビルアミン、トリ-is o-ブロビルアミン、トリ-1, 2-ジメチルプロビルアミン、トリ-3-メトキシプロビルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-is o-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-ベンチルアミン、トリ-3-ベンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリドデシルアミン、トリラウリルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、モノシクロヘキシルジエチルアミン、N, N-ジメチルヘキシリ

(8)

特開平9-255781

13

アミン、N-メチルジヘキシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリベンジルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N, N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N, N-ジメチルアミノメチルフェノール、2-(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ビリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N-メチルビペラジン、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルナン等の3級モノアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N, N'-ジメチルビペラジン、N, N'-ビス((2-ヒドロキシ)プロビル)ビペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブantanアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N, N, N-トリス(3-ジメチルアミノプロビル)アミン、2, 4, 6-トリス(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘブタメチルイソビガニアド等の3級ポリアミン；イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、3, 3-ビス-(2-エチル-4-メチルイミダゾリル)メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダゾール類；1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5、6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のアミジン類；以上に代表されるアミン系化合物。

(2) (1)のアミン類とハロゲン、鉛酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等との4級アンモニウム塩。

(3) (1)のアミン類とボランおよび三フッ化ホウ素とのコンプレックス。

(4) トリメチルfosfin、トリエチルfosfin、トリ-i s o-プロビルfosfin、トリ-n-ブチルfosfin、トリ-n-ヘキシルfosfin、トリ-n-オクチルfosfin、トリシクロヘキ

10

14

シルホスフィン、トリフェニルfosfin、トリベンジルhosfin、トリス(2-メチルフェニル)hosfin、トリス(3-メチルフェニル)hosfin、トリス(4-メチルフェニル)hosfin、トリス(ジエチルアミノ)hosfin、トリス(4-メチルフェニル)hosfin、ジメチルフェニルfosfin、ジエチルフェニルfosfin、ジシクロヘキシルフェニルhosfin、エチルジフェニルfosfin、ジフェニルシクロヘキシルhosfin、クロロジフェニルfosfin等のfosfin類。

(5) 塩酸、硫酸、硝酸、磷酸、炭酸等の鉱酸類およびこれらの半エステル類。

(6) 3フッ化硼素、3フッ化硼素のエーテラート等に代表されるルイス酸類。

(7) カルボン酸に代表される有機酸類およびこれらの半エステル類。

等である。これらのなかで硬化物の着色が少なく好ましいものは、1級モノアミン、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、fosfin類である、より好ましいものは、エピスルフィド基と反応し得る基を1個以下有する、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、fosfin類である。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。以上の硬化触媒は、ジエピスルフィド化合物1モルに対して通常0.0001モルから1.0モル使用する。

【0019】また、本発明の新規なエピスルフィド化合物はエピスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物さらには、エピスルフィド基と反応可能かつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物と硬化重合して光学材料を製造することもできる。これらのエピスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物としては、エポキシ化合物、公知のエピスルフィド化合物、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、メルカブトカルボン酸、ポリメルカブタン、メルカブトアルコール、メルカブトフェノール、ポリフェノール、アミン類、アミド類等があげられる。一方、エピスルフィド基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、ビニル、芳香族ビニル、メタクリル、アクリル、アリル等の不飽和基を有するエポキシ化合物、エピスルフィド化合物、カルボン酸、カルボン酸無水物、メルカブトカルボン酸、メルカブタン類、フェノール類、アミン類、アミド類等があげられる。

【0020】以下にエピスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物の具体例を示す。

【0021】エポキシ化合物の具体例としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、

50

(9)

15

ビスフェノールF、ビスフェノールスルфон、ビスフェノールエーテル、ビスフェノールスルフィド、ビスフェノールスルフィド、ハロゲン化ビスフェノルA、ノボラック樹脂等の多価フェノール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるフェノール系エポキシ化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブロバンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメタクリレート、ペンタエリスリトール、1, 3-および1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 3-および1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加物等の多価アルコール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるアルコール系エポキシ化合物；アジピン酸、セバチン酸、ドテカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソ、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の多価カルボン酸化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるグリシルエステル系エポキシ化合物；エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノベンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1, 2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1, 3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2, 2'-ジメチルプロパン、1, 2-, 1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノプロビルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルビペラジン、m-、あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-あるいは2, 6-トリレンジアミン、m-、あるいはp-キシリレンジアミン、1, 5-あるいは2, 6-ナフタレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン等の一級ジアミン、N, N'-ジメチルエチジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N,

特開平9-255781

16

ン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノベンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブラン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブラン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルビペラジン、ホモビペラジン、1, 1-ジ-(4-ビペリジル)-メタン、1, 2-ジ-(4-ビペリジル)-エタン、1, 3-ジ-(4-ビペリジル)-ブタン等の二級ジアミンとエビハロヒドリンの縮合により製造されるアミン系エポキシ化合物；3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクリヘキサンジオキサイド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシシクロヘキサン-メタージオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート等の脂環式エポキシ化合物；シクロペンタジエンエポキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセンエポキシド等の不飽和化合物のエポキシ化により製造されるエポキシ化合物；上述の多価アルコール、フェノール化合物とジソシアネットおよびグリシドール等から製造されるウレタン系エポキシ化合物等をあげることができる。
【0022】公知のエビスルフィド化合物の具体例としては、以上のエポキシ化合物のエポキシ基の一部あるいは全てをエビスルフィド化して得られるエビスルフィド化合物をあげることができる。
【0023】多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、ポリフェノール、アミン類、等の具体例としては上述のエポキシ化合物のところで説明したエビハロヒドリンと反応させる相手の原料として上述したものをおげることができる。
【0024】ポリメルカブタンとしては、具体的には、1, 2-ジメルカブトエタン、1, 3-ジメルカブトブロパン、1, 4-ジメルカブトブタン、1, 6-ジメルカブトヘキサン、ビス(2-メルカブトエチル)スルフィド、1, 2-[ビス(2-メルカブトエチル)]エタン等の直鎖状ジメルカブタン化合物；2-メルカブトメチル-1, 3-ジメルカブトブロパン、2-メルカブトメチル-1, 4-ジメルカブトブタン、2-(2-メルカブトエチル)-1, 3-ジメルカブトブロパン、1, 2-ビス[(2-メルカブトエチル)]-

(10)

特開平9-255781

17

3-メルカブトプロパン、1, 1, 1-トリス(メルカブトメチル)プロパン、テトラキスマルカブトメチルメタン等の分岐状脂肪族ポリメルカブタン化合物；エチレングリコールジオグリコレート、エチレングリコールジオブロビオネート、1, 4-ブタジオールジオグリコレート、1, 4-ブタジオールジオブロビオネート、トリメチロールプロバントリス(β -チオグリコレート)、トリメチロールプロバントリス(β -チオブロビオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(β -チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス、(β -チオブロビオネート)等の含エステル脂肪族ポリメルカブタン化合物；1, 4-ジメルカブトシクロヘキサン、1, 3-ジメルカブトシクロヘキサン、1, 4-ジメルカブトメチルシクロヘキサン、1, 3-ジメルカブトメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメルカブトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカブトエチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカブトメチル-1-チアン、2, 5-ジメルカブトエチル-1-チアン等脂肪族環状ジメルカブタン化合物等をあげることができる。メルカブトアルコールの具体例としては、2-メルカブトエタノール、3-メルカブト-1-プロパノール、1-メルカブト-2-プロパノール、4-メルカブト-1-ブタノール、3-メルカブト-2-ブタノール、3-メルカブト-1, 2-ブロバンジオール、2-メルカブト-1, 3-ブロバンジオール、1, 3-ジメルカブト-2-ブロパノール、2, 3-ジメルカブト-1-ブロパノール、1-メルカブトメチル-1, 1-ジメチロールプロパン、1, 1-ビス(メルカブトメチル)-1-メチロールプロパン、メルカブトメチルトリス(ヒドロキシメチル)メタン、ビス(メルカブトメチル)ビス(ヒドロキシメチル)メタン、トリス(メルカブトメチル)ヒドロキシメチルメタン、2-(2-メルカブトエチル)エタノール等を挙げができる。メルカブトフェノールの具体例としては、4-メルカブトフェノール、2-メルカブトイドロキノン、4-ヒドロキシ-4-メルカブトビフェニル等を挙げることができる。メルカブトカルボン酸の具体例としては、チオグリコール酸、2-チオブロビオン酸、3-チオブロビオン酸、チオ乳酸、メルカブトコハク酸、チオリンゴ酸、N-(2-メルカブトブロビオニル)グリシン、2-メルカブト安息香酸、2-メルカブトニコチン酸、3, 3-ジチオイソラウ酸等を挙げができる。

【0025】また、以下にエピスルフィド基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物の代表的具体例を示す。不飽和基を有するエポキシ化合物としては、ビニルフェニルグリシジルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル等をあげることができる。不飽和基を有するエピスルフィド化合物としては上記の不飽和基

18

を有するエポキシ化合物のエポキシ基をエピスルフィド化した化合物、例えば、ビニルフェニルチオグリシジルエーテル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグリシジルメタクリレート、チオグリシジルアクリレート、アリルチオグリシジルエーテル等をあげることができる。

【0026】不飽和基を有するカルボン酸化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸類をあげることができる。また、不飽和基を有するアミド類としては、以上の α 、 β -不飽和カルボン酸類のアミドをあげることができる。

【0027】また、エピスルフィド基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物の好ましい具体例としてはエポキシ基あるいはエピスルフィド基を1個有する化合物をあげることができる。より具体的には、エチレンオキサイド、プロピレオキサイド等のモノエポキシ化合物類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸等のモノカルボン酸のグリシジルエステル類、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類あるいは、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド等のモノエピスルフィド化合物、上述のモノカルボン酸とチオグリシドール(1, 2-エピチオ-3-ヒドロキシプロパン)から誘導される構造を有するチオグリシジルエステル類、メチルチオグリシジルエーテル(1, 2-エピチオプロピルオキシメタン)、エチルチオグリシジルエーテル、プロピルチオグリシジルエーテル、ブチルチオグリシジルエーテル等のチオグリシジルエーテル類をあげることができる。これらの中でより好ましいものはエピスルフィド基を1個有する化合物である。

【0028】本発明の新規な脂肪族環状エピスルフィド化合物のエピスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物さらには、エピスルフィド基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物とは、硬化重合触媒の存在下、硬化重合し硬化樹脂を製造することができる。硬化触媒は、前述のアミン類、ホスフィン類、酸類等が使用される。具体例としては、前述のものがここでも使用される。

【0029】さらに、不飽和基を有する化合物を使用する際には、重合促進剤として、ラジカル重合開始剤を使用する事は好ましい方法である。ラジカル重合開始剤とは、加熱あるいは紫外線や電子線によってラジカルを生成するものであれば良く、例えば、クミルバーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルバーオキシジカルボネート、ジアリルバーオキシジカルボネート、ジ-n-ブロピルバーオキシジカルボネート、ジミリスチルバーオ

(11)

特開平9-255781

19

20

キシジカーボネット、クミルバーオキシネオヘキサノエート、ter-ヘキシルバーオキシネオデカノエート、ter-ブチルバーオキシネオデカノエート、ter-ヘキシルバーオキシネオヘキサノエート、ter-ブチルバーオキシネオヘキサノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、ジ-ter-ブチルバーオキサイド等のバーオキサイド類；クメンヒドロバーオキサイド、ter-ブチルヒドロバーオキサイド等のヒドロバーオキサイド類；2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロビルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-トキシ-2, 4-ジメチル-バレロニトリル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物等の公知の熱重合触媒、ベンゾフェノン、ベンゾインベンゾインメチルエーテル等の公知の光重合触媒が挙げられる。これらのなかで好ましいものは、バーオキサイド類、ヒドロバーオキサイド類、アゾ系化合物であり、より好ましいものは、バーオキサイド類、アゾ系化合物であり、最も好ましいものは、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロビルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチル-バレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物である。またこれらは、全て混合使用することができる。ラジカル重合開始剤の配合量は、組成物の成分や硬化方法によって変化するので一概には決められないが、通常は組成物総量に対して0. 01 wt %～5. 0 wt %、好ましくは0. 1 wt %～2. 0 wt %の範囲である。

【0030】また、本発明の新規な脂肪族環状エビスルフィド化合物を重合硬化して硬化樹脂得るに際し、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えて、得られる材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。また公知の外部および/または内部離型剤を使用または添加して、得られる硬化材料の型からの離型性を向上せしめることも可能である。ここに言う内部離

10 50

型剤とは、フッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、磷酸エステル、酸性磷酸エステル、オキシアルキレン型酸性磷酸エステル、酸性磷酸エステルのアルカリ金属塩、オキシアルキレン型酸性磷酸エステルのアルカリ金属塩、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エステル、バラフィン、ワックス、高級脂肪族アミド、高級脂肪族アルコール、ポリシロキサン類、脂肪族アミンエチレンオキシド付加物等があげられる。

【0031】本発明の新規な脂肪族環状エビスルフィド化合物を重合硬化して硬化樹脂を得るに際し、原料となる、エビスルフィド化合物さらには所望に応じて前述の硬化触媒、不飽和基を有するエビスルフィド基と反応可能な例えはグリシルメタクリレート、チオグリシルメタクリレート(グリシルメタクリレートのエポキシ基をエビスルフィド化したもの)等を併用する場合、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合可能な單量体、さらには離型剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤混合後、次の様にして重合硬化してレンズ等の光学材料とされる。即ち、混合後の原料をガラスや金属製の型に注入し、加熱によって重合硬化反応を進めた後、型から外し製造される。硬化時間は0. 1～100時間、通常1～48時間であり、硬化温度は-10～160°C、通常-10～140°Cである。また、硬化終了後、材料を50から150°Cの温度で10分から5時間程度アニール処理を行う事は、本発明の光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに必要に応じてハードコート、反射防止、防曇性付与等表面処理を行うことができる。本発明の硬化樹脂光学材料の製造方法は、さらに詳しく述べるならば以下の通りである。前述の様に、主原料および副原料を混合後、型に注入硬化して製造されるが、主原料であるジエビスルフィド化合物と所望により使用されるエビスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エビスルフィド基と反応可能かつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物さらには所望に応じて使用される、硬化触媒、ラジカル重合開始剤、さらには離型剤、安定剤等は、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合しても良い。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基本的には各成分が十分に混合される条件であればよいが、過剰の温度、時間は各原料、添加剤間の好ましくない反応が起こり、さらには粘度の上昇を来たしき操作を困難にする等適当ではない。混合温度は-10°Cから100°C程度の範囲で行われるべきであり、好ましい温度範囲は-10°Cから50°C、さらにに好ましいのは、-5°Cから30°Cである。混合時間は、1分から5時間、好ましくは5分から2時間、さらに好ましくは5分から30分、最も好まし

(12)

特開平9-255781

21

いのは5分から15分程度である。各原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行う事は、後の注型重合硬化中の気泡発生を防止する点からは好ましい方法である。この時の減圧度は0.1mmHgから700mmHg程度で行うが、好ましいのは10mmHgから300mmHgである。さらに、型に注入に際して、ミクロフィルター等で不純物等を濾過し除去することは本発明の光学材料の品質をさらに高める上からも好ましい。

【0032】

【発明の効果】本発明の新規なエビスルフィド化合物により、従来技術の化合物を原料とする限り困難であった十分に高い屈折率と、良好な屈折率とアッペ数のバランスを有する樹脂光学材料が可能となった。すなわち本発明の新規な化合物により樹脂光学材料の軽量化、薄肉化および色収差の低減化が格段に進歩することとなった。また、本発明の新規な硬化樹脂材料は、耐熱性、強度にも優れ各種用途に使用できる。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、得られた重合物の性能測定は以下の測定法で行った。

屈折率、アッペ数：アッペ屈折計を用い、25°Cで測定した。

比重：電子比重計を用いて25°Cで測定し、常法により補正した。

耐熱性：ピカット軟化点が120°C以上のものを○、1*

元素分析値：	(分析値)	(計算値)
C	53.30%	53.46%
H	5.91%	5.77%
S	40.50%	40.78%

マススペクトル(EI) : M⁺ 314 (理論分子量314)

赤外吸収スペクトル: 620 cm⁻¹ (エビスルフィド環の伸縮振動)

¹H-NMR: 7.2 ppm (t, 1H)

7.0 ppm (m, 3H)

3.6 ppm (m, 2H)

3.1 ppm (m, 2H)

3.0 ppm (m, 2H)

2.7 ppm (m, 2H)

2.6 ppm (m, 2H)

2.2 ppm (m, 2H)

元素分析値：	(分析値)	(計算値)
C	52.34%	52.45%
H	7.66%	7.55%
S	39.90%	40.01%

マススペクトル(EI) : M⁺ 320 (理論分子量320)

* 20°C未満80°C以上のものを△、80°C未満のものを×とした。

強度：オートグラフを用いた3点曲げ試験測定において、歪が0.1以上のものを○、0.1未満0.05以上のものを△、0.05未満のものを×とした。

【0034】実施例1

1,4-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン170.3gとエビクロルヒドリン185.1gを液温を10°Cまで冷却し、水酸化ナトリウム水溶液0.4gを水4mlに溶かした水溶液とメタノール40mlを加え、この温度で1時間攪拌した。その後、水酸化ナトリウム80.0gを水80mlに溶かした水溶液を、液温0~10°C前後に保しながら滴下し、この温度で3時間攪拌した。反応混合物に水200mlを加え、トルエン300mlで抽出し、トルエン層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、無色透明液体の1,4-ビス(グリシジルチオメチル)ベンゼンを275.8g(理論量の97%)を得た。次いで、攪拌器、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに、1,4-ビス(グリシジルチオメチル)ベンゼン142.2gとチオ尿素304.2gと無水酢酸11.3gとさらに溶媒としてトルエン1Lおよびメタノール1Lを仕込み、30°Cで9時間反応した。反応後トルエンで抽出し、1%硫酸水溶液で洗浄、水洗後過剰の溶媒を留去したところ、141.5gの生成物を得た。元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、生成物は1,4-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)ベンゼンと判明した(収率90%)。

※さらに、本化合物100重量部に、N,N-ジエチルエタノールアミンを0.5重量部配合し、これを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80°Cで5時間重合硬化し、光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し、結果を表1に示した。

【0035】実施例2

実施例1において、1,4-ビス(メルカブトメチル)ベンゼンの代わりに、1,4-ビス(メルカブトメチル)シクロヘキサンを使用する以外は、実施例1を繰り返し、2,5-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)シクロヘキサンを総収率80%で得た。

元素分析値：	(分析値)	(計算値)
C	52.34%	52.45%
H	7.66%	7.55%
S	39.90%	40.01%

赤外吸収スペクトル: 620 cm⁻¹ (エビスルフィド環の伸縮振動)

(13)

特開平9-255781

23

24

¹H-NMR: 3. 2-2. 9 ppm (m, 10H)
 2. 7 ppm (m, 2H)
 2. 6 ppm (m, 2H)
 2. 2 ppm (m, 2H)
 3. 0 ppm (m, 2H)
 1. 9~0. 9 ppm (m, 8H)
 2. 6 ppm (m, 2H)
 2. 2 ppm (m, 2H)

* 【0036】実施例3 (式(2)においてZ=H, U=H, m=1, n=0)
 実施例1において、1, 4-ビス(メルカブトメチル)ベンゼンの代わりに、2, 5-ビス(メルカブトメチル)-1, 4-ジチアンを使用する以外は、実施例1を繰り返し、2, 5-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)-1, 4-ジチアンを総収率82%で得た。

元素分析値: (分析値) (計算値)

C	40. 33%	40. 41%
H	5. 77%	5. 65%
S	53. 79%	53. 94%

マススペクトル(EI): M⁺ 356 (理論分子量35) ※重を測定し結果を、表1に示した。

6)

赤外吸収スペクトル: 620 cm⁻¹ (エビスルフィド環の伸縮振動)

¹H-NMR: 3. 2-2. 9 ppm (m, 14H)
 2. 7 ppm (m, 2H)
 2. 6 ppm (m, 2H)
 2. 2 ppm (m, 2H)

【0037】実施例4 (式(2)においてZ=H, U=H, m=2, n=0)

実施例1において1, 4-ビス(メルカブトメチル)ベンゼンの代わりに2, 5-ビス(メルカブトエチル)-1, 4-ジチアンを使用する以外は実施例1を繰り返し、2, 5-ビス(β-エビチオプロビルチオエチル)-1, 4-ジチアンを総収率85%で得た。

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比※

元素分析値: (分析値) (計算値)

C	43. 55%	43. 71%
H	6. 39%	6. 29%
S	49. 81%	50. 01%

マススペクトル(EI): M⁺ 384 (理論分子量384)

84)

赤外吸収スペクトル: 620 cm⁻¹ (エビスルフィド環の伸縮振動)

¹H-NMR: 3. 2-2. 9 ppm (m, 14H)
 2. 7 ppm (m, 2H)
 2. 6 ppm (m, 2H)
 2. 2 ppm (m, 2H)
 2. 0 ppm (m, 4H)

★重を測定し結果を、表1に示した。

【0038】実施例5 (式(2)においてZ=H, U=H, m=1, n=1)

実施例1において1, 4-ビス(メルカブトメチル)ベンゼンの代わりに2, 5-ビス(メルカブトエチルチオメチル)-1, 4-ジチアンを使用する以外は実施例1を繰り返し、2, 5-ビス(β-エビチオプロビルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチアンを総収率87%で得た。

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比★

元素分析値: (分析値) (計算値)

C	40. 19%	40. 29%
H	6. 05%	5. 92%
S	43. 70%	53. 79%

マススペクトル(EI): M⁺ 476 (理論分子量47)

40★重を測定し結果を、表1に示した。

赤外吸収スペクトル: 620 cm⁻¹ (エビスルフィド環の伸縮振動)

¹H-NMR: 3. 2-2. 8 ppm (m, 22H)
 2. 7 ppm (m, 2H)
 2. 6 ppm (m, 2H)
 2. 2 ppm (m, 2H)

【0039】実施例6 (式(2)においてZ=CH₂S

Eps, U=H, m=1, n=0)

実施例1において1, 4-ビス(メルカブトメチル)ベンゼンの代わりに2, 3, 5, 6-テトラキス(メルカブトメチル)-1, 4-ジチアンを使用する以外は実施例1を繰り返し、2, 3, 5, 6-テトラキス(β-エビチオプロビルチオメチル)-1, 4-ジチアンを総収率82%で得た。

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比★

元素分析値: (分析値) (計算値)

C	40. 39%	40. 50%
---	---------	---------

(14)

25

H	5. 55%	5. 44%
S	53. 99%	54. 06%

マススペクトル (E I) : M⁺ 592 (理論分子量 59
2)

赤外吸収スペクトル: 620 cm⁻¹ (エビスルフィド環
の伸縮振動)

¹H-NMR: 3. 3 - 2. 9 ppm (m, 20H)
2. 7 ppm (m, 4 H)
2. 6 ppm (m, 4 H)
2. 2 ppm (m, 4 H)

元素分析値:

	(分析値)
C	45. 15%
H	5. 99%
S	53. 69%

*10 絶収率 8.5% 得た。

	(計算値)
C	40. 34%
H	5. 80%
S	53. 85%

マススペクトル (E I) : M⁺ 416 (理論分子量 41
6)

赤外吸収スペクトル: 620 cm⁻¹ (エビスルフィド環
の伸縮振動)

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比
重を測定し結果を、表1に示した。

20

【0041】比較例1

実施例1において、1, 4-ビス(メルカブトメチル)
ベンゼンの代わりに2, 5-ビス(ヒドロキシメチル)
-1, 4-ジオキサンを使用する以外は実施例1を繰り
返し、2, 5-ビス(β-エビチオプロビルオキシメチ
ル)-1, 4-ジオキサンを絶収率5.2%で得た。重合
硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を
測定し結果を、表1に示した。

【0042】比較例2

実施例1において、1, 4-ビス(メルカブトメチル)
ベンゼンの代わりに2, 5-ビス(ヒドロキシエチルオ
キシメチル)-1, 4-ジオキサンを使用する以外は実
施例1を繰り返し、2, 5-ビス(β-エビチオプロビル
オキシエチルオキシメチル)-1, 4-ジオキサンを
絶収率5.5%で得た。重合硬化後、得られた材料の屈折
率、アッペ数および比重を測定し結果を、表1に示し

特開平9-255781

26

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比
重を測定し結果を、表1に示した。

【0040】実施例7

実施例1において1, 4-ビス(メルカブトメチル)ベ
ンゼンの代わりに2-(2-メルカブトエチルチオ)-
1, 3-ジメルカブトプロパンを使用する以外は実施例
1を繰り返し、2-(2-β-エビチオプロビルチオ)
プロパンを絶収率8.5%で得た。

た。

【0043】比較例3

実施例1において、1, 4-ビス(グリシジルチオメチ
ル)ベンゼン 162.3グラムに対してチオ尿素を50
グラム使用する以外は実施例1を繰り返した。得られた
生成物は、NMRスペクトルより式(1)のZ=H、U
=H、m=1、n=0であり、式(2)のX中のSの個
数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で30
%であった。重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッ
ペ数および比重を測定し結果を表1に示した。

【0044】比較例4

1, 8-ジメルカブト-4-メルカブトメチル-3, 6
-ジチアオクタン4.8重量部とメタキシリレンジイソシ
アネート5.2重量部の混合物に硬化触媒としてジブチル
スズクロライドを混合物1.00重量部に対して0.1重
量部配合後、均一液とし、さらに10mmHgの減圧下
十分に脱気を行った。ついでモールドに注入後、オーブ
ン中で80℃、20時間重合硬化した。得られた材料の
屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を表1に示し
た。

【0045】

【表1】

(15)

特開平9-255781

27

28

(表1)

	化合物	n _D	ν _o	耐熱性	強度
実施例 1	1,4-ヒス(β-エピ-チオフロビルチオメル)ハニセン	1.67	34	○	○
実施例 2	1,4-ヒス(β-エピ-チオフロビルチオエチル)シクロヘキサン	1.66	40	○	○
実施例 3	2,5-ヒス(β-エピ-チオフロビルチオメル)-1,4-ジ-チアン	1.70	36	○	○
実施例 4	2,5-ヒス(β-エピ-チオフロビルチオイチル)-1,4-ジ-チアン	1.69	37	○	○
実施例 5	2,5-ヒス(β-エピ-チオフロビルチオエチルチオメル)-1,4-ジ-チアン	1.70	38	○	○
実施例 6	2,3,5,6-テトラキス(β-エピ-チオフロビルチオメル)-1,4-ジ-チアン	1.70	38	○	○
実施例 7	2-(2-β-エピチオプロピルチオエチル)-1,3-エタ(β-エピチオプロピルチオ)プロパン	1.69	36	○	○

【0046】

【表2】

(16)

特開平9-255781

29
(表1)の続き

30

	化合物	n _d	v _c	耐熱性	強度
比較例 1	2,5-ビ'ア(β-1ヒドロアブ'ヒドロキシ エチル)-1,4-シ'オキサン	1.57	45	×	×
比較例 2	2,5-ビ'ア(β-1ヒドロアブ'ヒドロキシ エチル)-1,4-シ'オキサン	1.56	46	×	×
比較例 3	式(1)のI=II, U=III, M=1, n=0であ り、式(2)のX中のSの個数が 3と0の合計に対し平均で30%	1.63	42	△	△
比較例 4	1,8-シ'オキサン-4-メチル エチル-3,5-シ'オキサン/シ'オキシリレン ゲリックラクト=48/52	1.86	32	×	○

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 基晴

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 堀越 裕

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 高橋 健一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 大橋 稔

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.